

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-324421

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 C 1/06
1/295
1/43
5/29

識別記号

5 0 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全29頁)

(21)出願番号	特願平5-113108	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成5年(1993)5月14日	(72)発明者	▲高▼向 保彦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及び画像形成方法

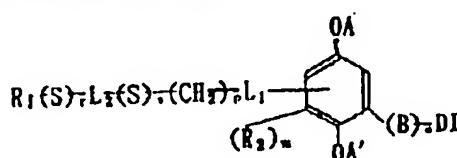
(57)【要約】 (修正有)

【目的】生保存性が良好で、かつ高感度、高鮮鋭性のハロゲン化銀写真感光材料及び比較的低pH(11.0以下)現像液で安定で超硬調であり、かつ階調再現性の広い画像形成方法の提供。

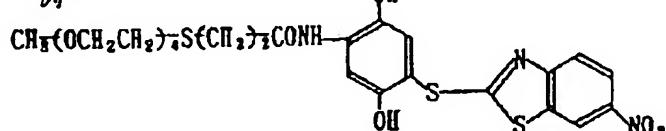
【構成】 (1)ハロゲン化銀写真感光材料の少なくとも1層中に下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する。尚、上記ハロゲン化銀写真感光材料を画像露光した後、現像から乾燥までの全処理工程を45秒

以下で処理する画像形成方法。(2)ハロゲン化銀乳剤層又は他の親水性コロイド層にヒドラジン誘導体及び造核促進剤を含有し、かつ第2のハロゲン化銀乳剤層を有し、該第2ハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料に画像露光した後、pH11.0以下の現像液により処理し画像を形成する画像形成方法。

一般式(1)



例



一層中に前記一般式(1) (化1)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0011】尚、上記ハロゲン化銀写真感光材料を画像露光した後、現像から乾燥までの全処理工程を45秒以下で処理することを特徴とする画像形成方法。

【0012】(2)支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層又は他の親水性コロイド層にヒドラジン誘導体及び造核促進剤を含有し、かつ第2のハロゲン化銀乳剤層を有し、該第2のハロゲン化銀乳剤層に前記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料に画像露光した後、pH11.0以下の現像液により処理し画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0013】以下、本発明について具体的に説明する。

【0014】本発明の式(1)について更に詳細に説明する。

【0015】R₁が脂肪族の場合は、好ましくは、炭素数1~30の置換あるいは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環基であり、また芳香族基の場合は、単環または2環の置換あるいは無置換のアリール基または不飽和ヘテロ環基である。それらが置換された場合の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホン酸アミド基、アリールスルホン酸アミド基、またはハロゲン原子などが挙げられる。R₂は、R₁と同じものを置換基として用いることができる。R₃、R₄及びR₅は、同じであっても異なっていてもよく、水素原子又は、R₁

と同じであるが好ましくは、水素原子である。m、nは好ましくは、0、1または2を表す。pは1~6までの整数である。A及びA'は水素原子、またはアルカリで除去されうる基を表す。その場合はアシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、などの加水分解されうる基が好ましいが、特に好ましくは水素原子である。Bで表される基は、ハイドロキノン母核が現像時に現像主葉酸化体により酸化され、キノン体となった後、-(B)n-DIを放出し、さらにその後DIを放出しうる2価の基を表し、タイミング調節機能を有していてもよく、また、もう一分子の現像主葉酸化体と反応してDIを放出する酸化還元基であってもよい。ここでnが0の場合には、DIが直接、ハイドロキノン母核に結合している場合を意味し、nが2の場合は、同じあるいは異なるBの2つ以上の組み合わせを表すがnは0が好ましい。

【0016】Bがタイミング調節機能を有する2価の連結基である場合、それらの例としては、特開平4-438号に記載の一般式(T-1)~(T-6)、(R-1)~(R-3)で表される構造のものが挙げられる。

【0017】DIとして好ましい現像抑制剤は、開裂したときは現像抑制性を有する化合物であるが、それが現像液中に溶出した後は実質的に写真性能に影響を与えない化合物に分解される(もしくは変化する)性質を有するものであり、例えば、米国特許第4,477,563号、特開昭60-218644号、同60-221750号、同60-233650号、又は同61-11743号に記載のある現像抑制剤が挙げられる。

【0018】以下に本発明に用いられる化合物の具体例を列記するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

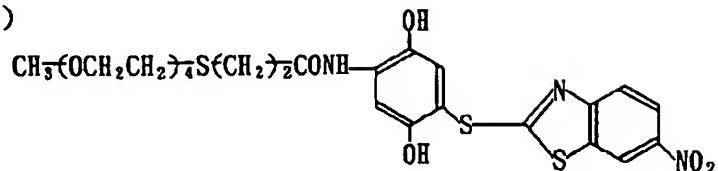
【化2】

5

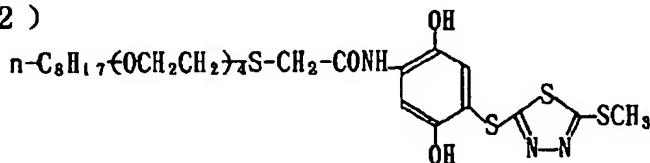
6

一般式(1)の具体例

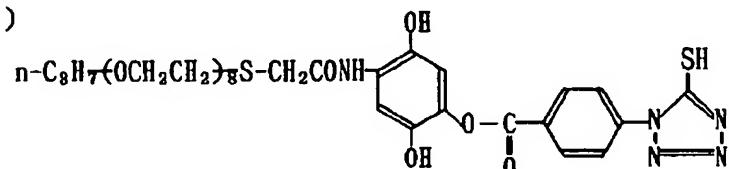
(1)



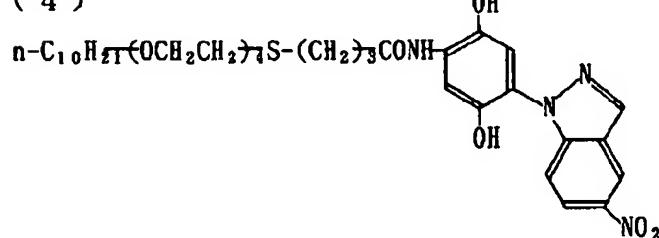
(2)



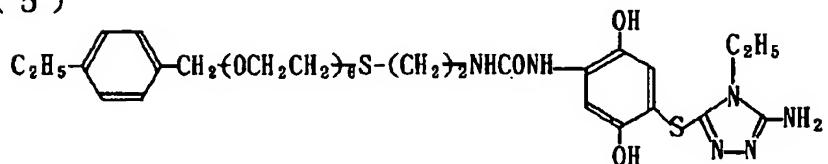
(3)



(4)



(5)



【0020】

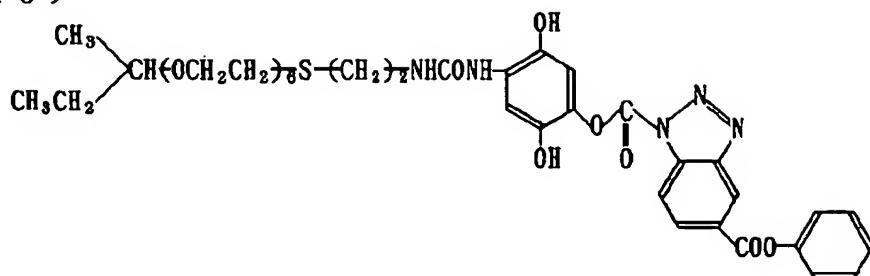
【化3】

(5)

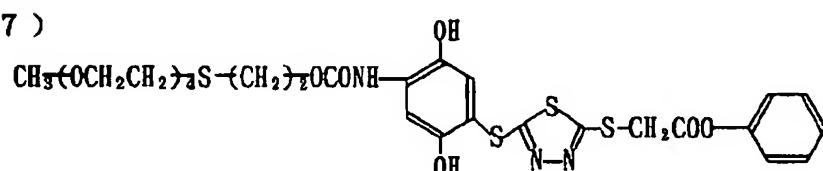
8

7

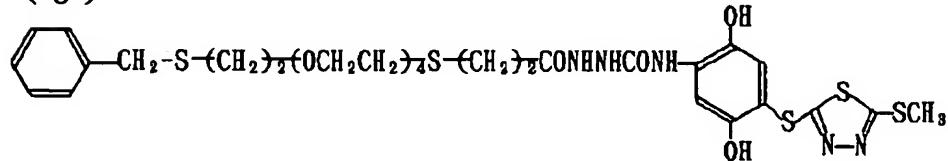
(6)



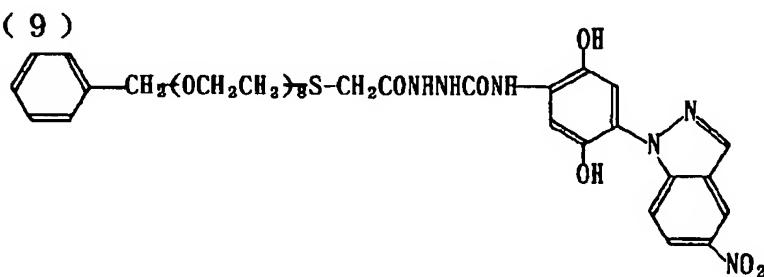
(7)



(8)



(9)



(10)



【0021】

【化4】

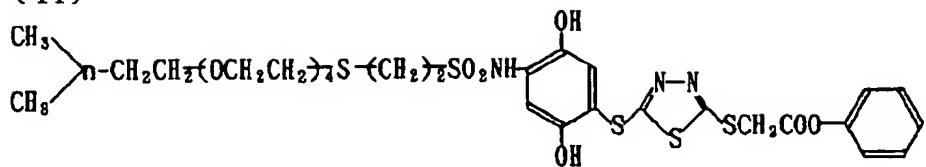
(6)

特開平6-324421

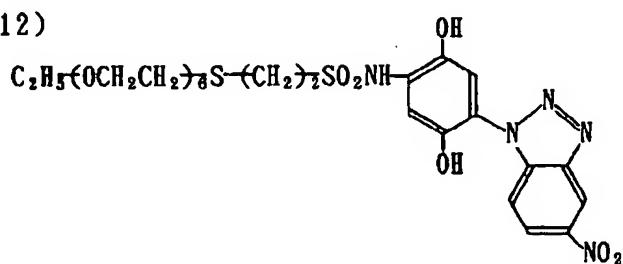
9

10

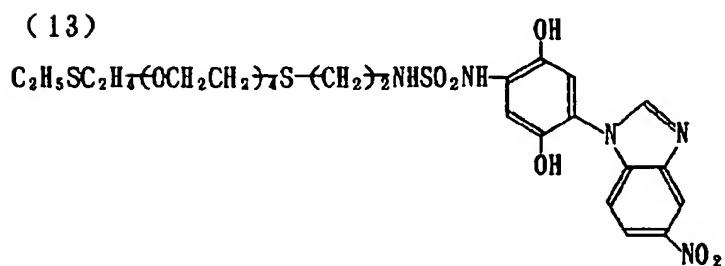
(11)



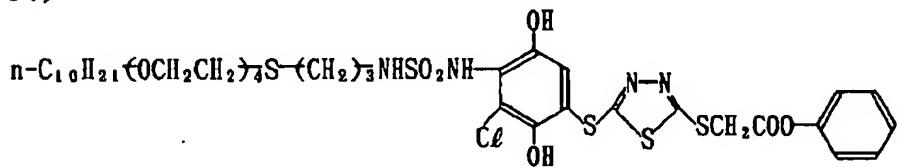
(12)



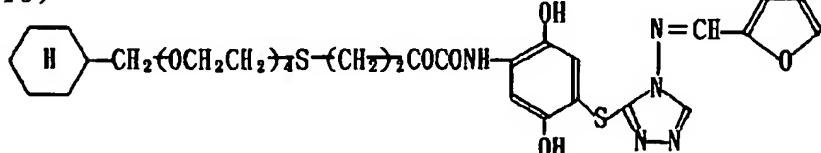
(13)



(14)



(15)



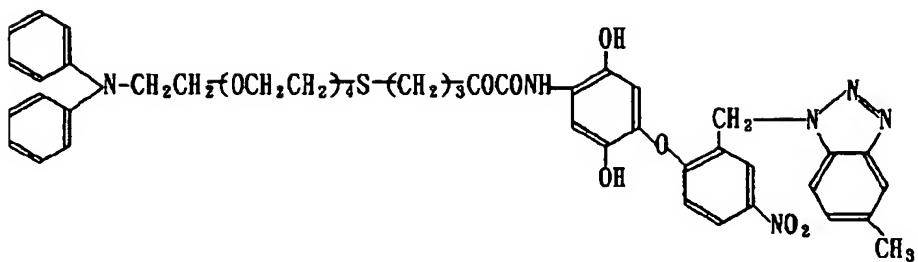
【0022】

40 【化5】

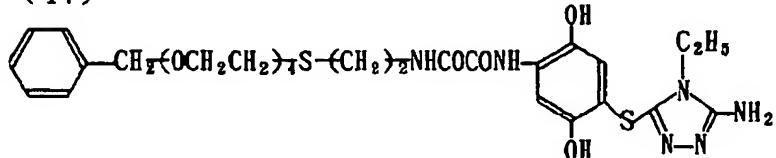
11

12

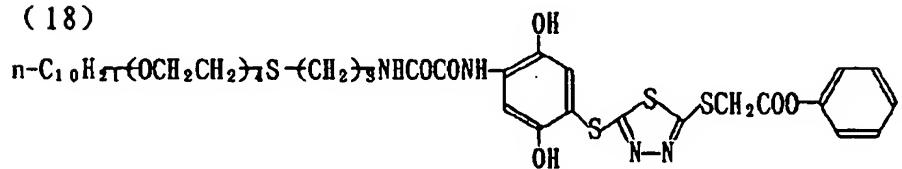
(16)



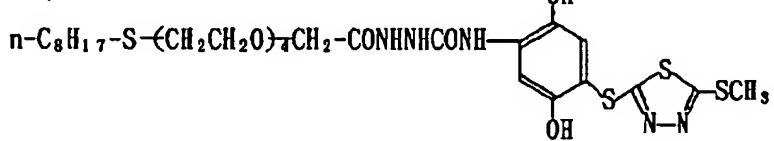
(17)



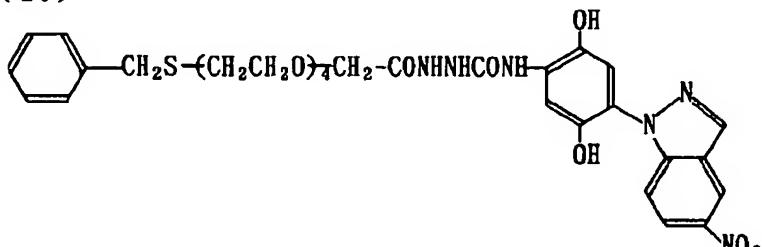
(18)



(19)



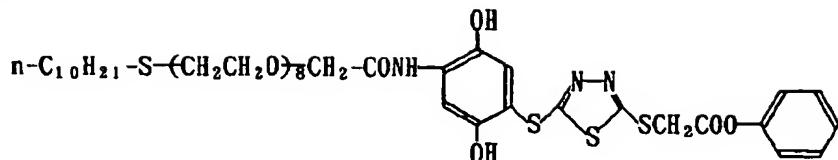
(20)



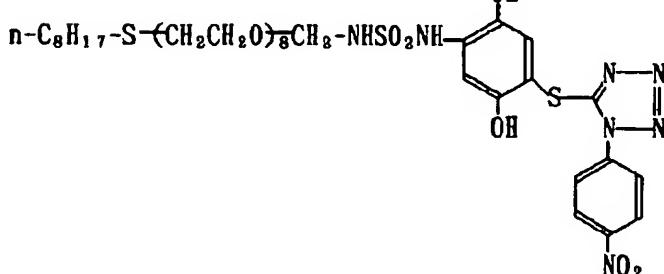
【0023】

【化6】

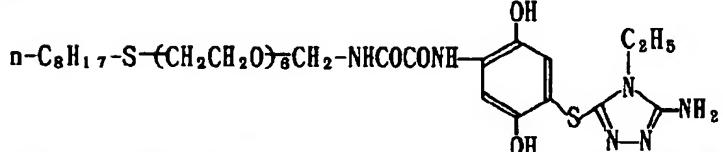
(21)



(22)



(23)



【0024】以下に具体的な化合物の合成例を示すが、本発明で用いられる化合物は、同様の方法で容易に合成することができる。

【0025】1) 2-Aの合成

2,5-ジメトキシアニリン11.2gにアセトニトリル200ml、ビリジン13mlを加え、更に、クロロ酢酸クロラайд8.3gを加え、5時間加熱環流を行った。反応終了後、反応混合物に塩酸水溶液を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物13.3gを得た。

【0026】2) 2-Bの合成

上記で得られた2-A 13.1gに氷冷下、三臭化ホウ素20mlを加え、氷冷下にて2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物6.9gを得た。

【0027】3) 2-Cの合成

上記で得られた2-B 6.7gにエタノール300ml、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン7.5gを加え、室温にて2時間攪拌した。反応終了後、析出した結晶を炉

別、エタノールにて洗浄、乾燥し、標記化合物4.6gを得た。

【0028】4) 2-Dの合成

上記で得られた2-C 4.4gにテトラヒドロフラン200ml、水素化ナトリウム0.6及びオクチルテラエチレンオキシチオール（これは、例えば米国特許第4,988,604号記載の方法に従って合成できる）9.1gを加え、0℃で10時間攪拌した。反応終了後、氷水を加え、酢酸エチルで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物6.3gを得た。

【0029】5) 例示化合物(2)の合成

上記で得られた2-D 5.7gに酢酸エチル400ml、2-メルカブト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール1.6g、p-トルエンスルホン酸・一水和物0.1gを加え、50℃にて2時間攪拌した。反応終了後、水を加え、塩化メチレンで抽出後、水洗、濃縮、乾燥し、標記化合物3.7gを得た。

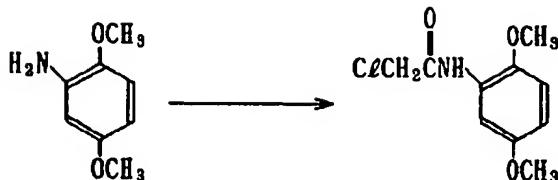
40 【0030】

【化7】

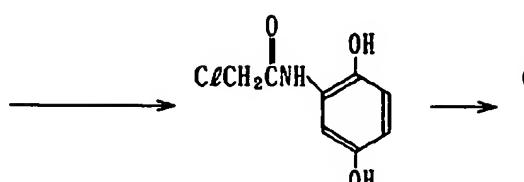
15

(例示化合物2の合成)

(2-A)

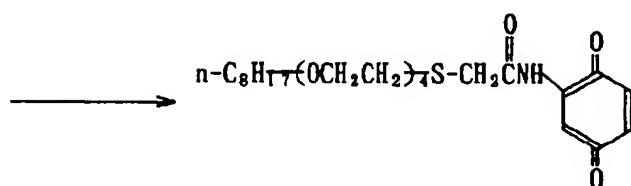


(2-B)

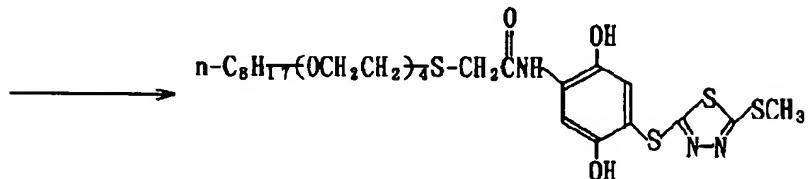


(2-C)

(2-D)



例示化合物(2)

【0031】なお、本発明のL、としては-CONR₅NR₄CONR₆の時もっとも好ましい結果が得られる。【0032】本発明の一般式(1)の化合物は、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ の範囲で用いられる。

【0033】本発明の化合物は、適当な水混和性有機溶媒、例えば、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0034】また、既に公知のオイルを用いた乳化分散

物として添加することもできる。

【0035】あるいは、固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水の中にポールミル、コロイドミル、インペラーフィル、あるいは、超音波によって分散して用いることができる。

【0036】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に好ましく用いられるヒドラジン誘導体は下記一般式[H]で表される。

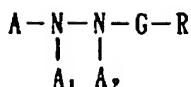
【0037】

【化8】

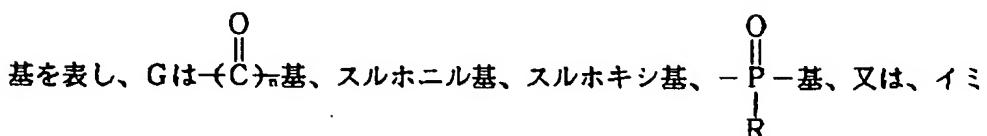
17

18

一般式 [H]



式中Aはアリール基、又は硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環



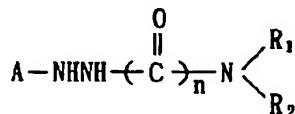
ノメチレン基を表し、nは1又は2の整数を表し、A₁、A₂はともに水素原子或
 は一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置
 換もしくは無置換のアシル基を表し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、
 アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、カルバモイル基、オキシカルボニ
 ル基又は $-\text{O---R}_4$ 基を表し、R₄はアルキル基又は飽和複素環基を表す。

【0038】

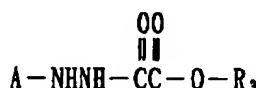
* * 【化9】

更に下記一般式 [A] [B] であることが好ましい。

一般式 [A]



一般式 [B]



【0039】式中、Aはアリール基、又は、硫黄原子又
 は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基を表し、nは
 1又は2の整数を表す。n=1の時、R₁及びR₂はそれ
 ぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル
 基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキ
 基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリ
 尔オキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表し、R₁とR₂は
 空素原子と共に環を形成してもよい。n=2の時、R₁
 及びR₂はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル
 基、アルキニル基、アリール基、飽和又は不飽和複素環
 基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ
 基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘ
 テロ環オキシ基を表す。ただし n=2の時、R₁及びR₂の
 うち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽
 和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニル
 オキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又

はヘテロ環オキシ基を表すものとする。R₃はアルキニ
 ル基又は飽和複素環基を表す。一般式 [A] 又は [B]
 で表される化合物には、式中の $-\text{NHNH}-$ の少なくともい
 ずれかのHが置換基で置換されたものを含む。

【0040】更に詳しく説明すると、Aはアリール基
 (例えば、フェニル、ナフチル等)、又は、硫黄原子又
 は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基 (例えば、チ
 オフェン、フラン、ベンゾチオフェン、ピラン、等) を
 表す。

【0041】R₁及びR₂はそれぞれ水素原子、アルキル
 基 (例えば、メチル、エチル、メトキシエチル、シアノ
 エチル、ヒドロキシエチル、ベンジル、トリフルオロエ
 チル等)、アルケニル基 (例えば、アリル、ブテニル、
 ベンテニル、ベンタジエニル等)、アルキニル基 (例如
 ば、プロパルギル、ブチニル、ベンチニル等)、アリ
 尔基 (例えば、フェニル、ナフチル、シアノフェニル、

メトキシフェニル等)、複素環基(例えば、ピリジン、チオフェン、フランの様な不飽和複素環基及びテトラヒドロフラン、スルホランの様な飽和複素環基)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、シアノメトキシ等)、アルケニルオキシ基(例えば、アリルオキシ、ブチニルオキシ等)、アルキニルオキシ基(例えば、プロパルギルオキシ、ブチニルオキシ等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等)、又はヘテロ環オキシ基(例えば、ピリジルオキシ、ピリミジルオキシ等)を表し、 $n = 1$ の時、 R_1 と R_2 は空素原子と共に環(例えば、ビペリジン、ビペラジン、モルホリン等)を形成してもよい。

【0042】ただし $n = 2$ の時、 R_1 及び R_2 のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基又はヘテロ環オキシ基を表すものとする。 R_3 で表されるアルキニル基及び飽和複素環基の具体例としては、上述したようなものが挙げられる。

【0043】Aで表されるアリール基、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ有する複素環基に、種々の置換基が導入できる。導入できる置換基としては例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールアミノチオカルボニルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。これらの置換基のうちスルホンアミド基が好ましい。

【0044】各一般式中、Aは耐拡散基又はハロゲン化銀吸着促進基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカブラー等の不動性写真用添加剤におい

て常用されているパラスト基が好ましい。パラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

【0045】ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素基、チオウレタン基、複素環チオアミド基、メルカブト複素環基、トリアゾール基などの米国特許4,385,108号に記載された基が挙げられる。

【0046】一般式【A】及び【B】中の $-NH_2-$ のH、即ちヒドラジンの水素原子は、スルホニル基(例えばメタンスルホニル、トルエンスルホニル等)、アシル基(例えば、アセチル、トリフルオロアセチル、エトキシカルボニル等)、オキザリル基(例えば、エトキザリル、ビルボイル等)等の置換基で置換されていてもよく、一般式【A】及び【B】で表される化合物はこのようなものをも含む。

【0047】本発明においてより好ましい化合物は、一般式【A】の $n = 2$ の場合の化合物、及び一般式【B】の化合物である。

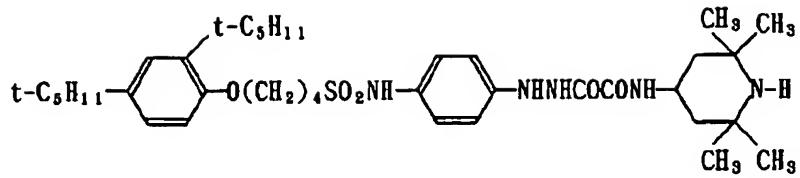
【0048】一般式【A】の $n = 2$ の化合物において、 R_1 及び R_2 が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、飽和又は不飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基であり、かつ R_1 及び R_2 のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す化合物が更に好ましい。

【0049】上記一般式【A】、【B】で表される代表的な化合物としては、以下に示すものがある。但し当然のことであるが、本発明において用い得る一般式【A】、【B】の具体的化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

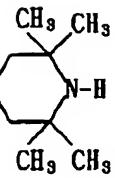
【0050】具体的化合物例

【0051】

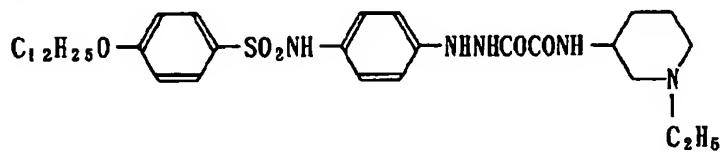
【化10】

21
H-1

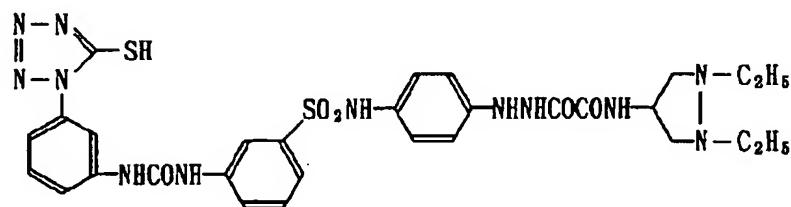
22



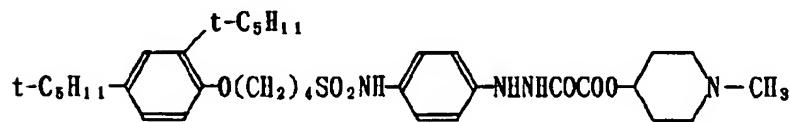
H-2



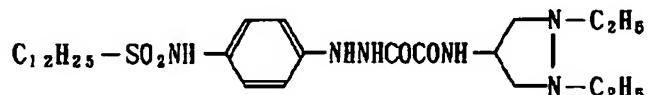
H-3



H-4



H-5



【0052】

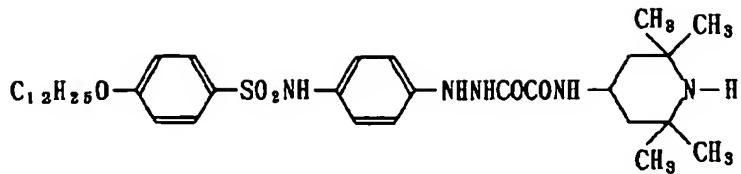
【化11】

(13)

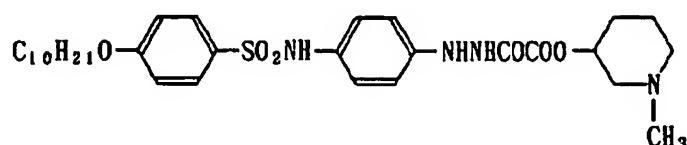
特開平6-324421

23

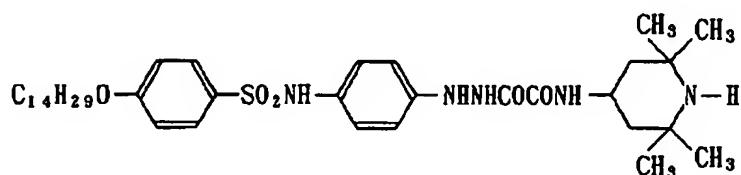
24



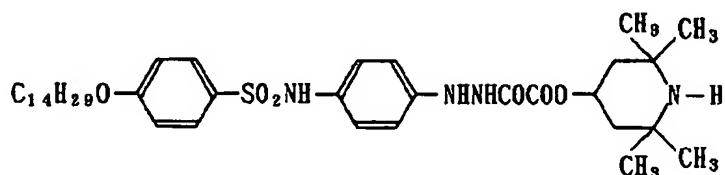
H-7



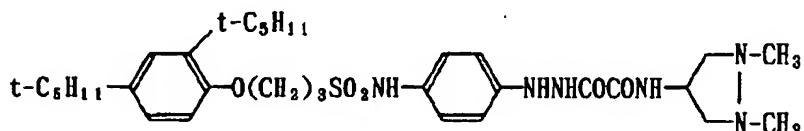
H-8



H-9



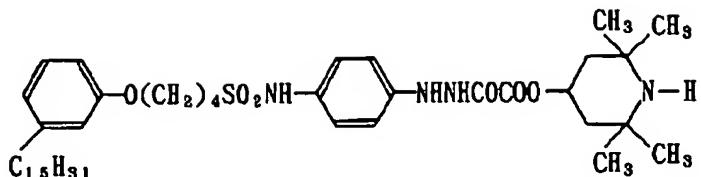
H-10



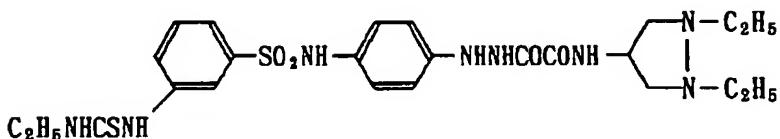
{0053}

【11.2】

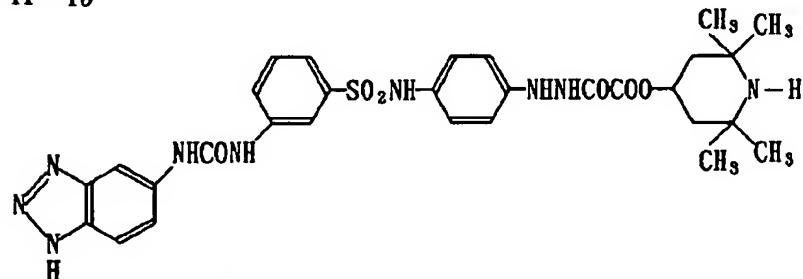
25
H-11



H-12



H-13



【0054】本発明におけるヒドラジン誘導体の添加量としては、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モル含有されるのが好ましく、特に 1×10^{-5} モル～ 2×10^{-2} モルの範囲が好ましい添加量である。

【0055】本発明で用いられる造核促進剤としてはアミン化合物、ヒドラジン化合物、四級オニウム塩化合物およびカルビノール化合物等が挙げられるが、アミン化合物およびカルビノール化合物が好ましい。これらの造核促進剤は特開平4-56749号公報、特開昭63-124045号公報、同62-187340号公報に記載されているものが挙げられる。これらの化合物は分子内に耐拡散性またはハロゲ

ン化銀吸着基を有するものが好ましい。その他具体的には以下の特許に記載の化合物が挙げられる。特願平3-295926号明細書、同3-293366号明細書、同3-286619号明細書、同4-33451号明細書等に記載の化合物である。

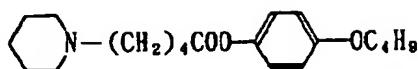
【0056】更に具体的には以下のような造核促進剤が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】特開平4-56949号公報記載の化合物として

【0058】

【化13】

(1) 具体例Ⅲ-9の化合物



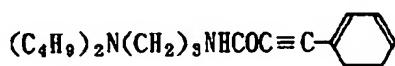
(2) 具体例Ⅲ-17の化合物



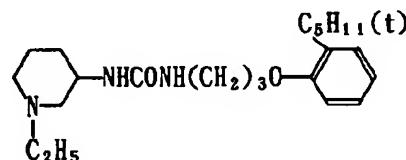
(3) 具体例V-a-2の化合物



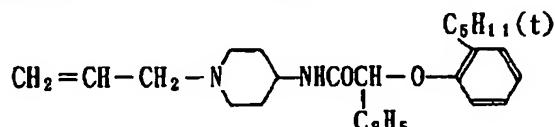
(4) 具体例V-a-8の化合物



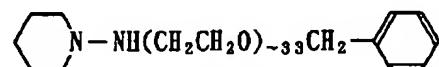
(5) 具体例V-c-15の化合物



(6) 具体例V-c-17の化合物



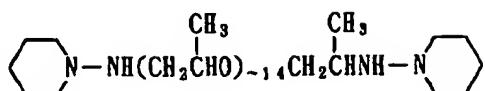
(7) 具体例VI-a-7の化合物



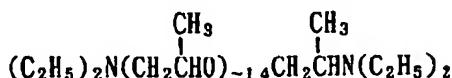
29

30

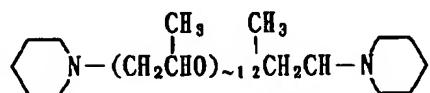
(8) 具体例VI-a-23の化合物



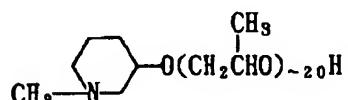
(9) 具体例VI-b-3の化合物



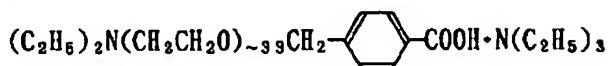
(10) 具体例VI-b-4の化合物



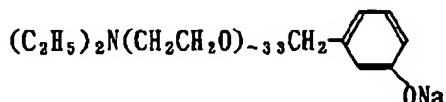
(11) 具体例VI-b-14の化合物



(12) 具体例VI-c-29の化合物



(13) 具体例VI-c-30の化合物



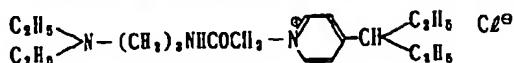
(14) 特願平3-295926号明細書記載の具体例I-1の化合物



【0060】

以上の化合物が挙げられる。更に

(15) 特願平3-293366号明細書記載の具体例I-2の化合物



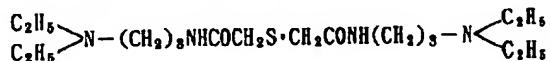
(16) 特願平3-293366号明細書記載の具体例I-26の化合物



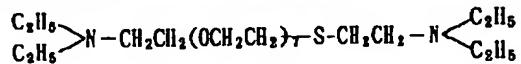
(17) 特願平3-286619号明細書記載の具体例I-1の化合物



(18) 特願平3-286619号明細書記載の具体例I-31の化合物



(19) 特願平4-33451号明細書記載の具体例I-5の化合物



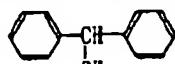
(20) 特願平4-33451号明細書記載の具体例I-21の化合物



(21) 特開昭63-124045号公報記載の具体例15の化合物



(22) 特開昭62-187340号公報記載の具体例1の化合物



【0061】これらの造核促進剤は $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ の範囲で用いるのが望ましい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀としては、特に制限はないが、ハロゲン化銀組成として AgBr 、 AgCl 、 AgClBr 、 AgBrI 、 AgClBrI 等任意に用いることができる。ヒドラジン誘導体を造核促進剤と併用するときは AgClBr が特に好ましい。また AgBr 組成に富む AgBrI を用いる場合は、平板状ハロゲン化銀粒子を用いることにより、さらに効果を高めることができる。用いる平板状粒子は、米国特許第4,439,520号、同第4,425,425号、同第4,414,304号等に記載されているものを利用できる。

【0062】平板状粒子は、特定表面部位に組成の異なる

るハロゲン化銀をエピタキシャル成長させたり、シェーリングさせたりすることができる。また感光核を制御するために、平板状粒子の表面あるいは内部に転移線を持たせてもよい。

【0063】本発明には平板状粒子は、平板状粒子が使用されている乳剤層の全粒子の投影面積の総和の50%以上がアスペクト比3以上の平板状粒子であることが好ましい。特に平板状粒子の割合が60%から70%、さらに80%へと増大するほど好ましい結果が得られる。ここでいうアスペクト比が平板状粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と2つの平行平面間距離の比を表す。アスペクト比は3以上20未満、3以上16未満であることが好ましい。

【0064】本発明には平板状粒子は、厚みが0.5ミクロン以下、好ましくは0.3ミクロン以下であることが好ましい。また、平板粒子の分布は、しばしば使用される変動係数(投影面積を円近似した場合の標準偏差Sを直径Dで割った値S/Dの100倍)が30%以下、特に20%以下である単分散乳剤であることが好ましい。また平板粒子と正常晶の非平板粒子を2種以上混合してもよい。

【0065】平板粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル化合物、チオン化合物などを使用することができる。また、物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム等の金属塩等を共存させることができる。

【0066】化学増感する場合は、通常のイオウ増感、還元増感、貴金属増感及びそれらの組み合わせが用いられる。さらに具体的な化学増感剤としては、アリルチオカルバミド(Allyl thiocarbamide)、チオ尿素、チオサルフェート、チオエーテルやシスチンなどの硫黄増感剤、セレノ尿素などのセレン増感剤、ボタシウムクロロオーレイト、オーラスチオサルフェートやボタシウムクロロパララデート(Potassium chloro palladate)などの貴金属増感剤；塩化スズ、フェニルヒドラジンやレダクトンなどの還元増感剤などを挙げることができる。

【0067】本発明に用いる増感色素は、ハロゲン化銀粒子形成時ならびに形成後塗布までの任意の時期に添加してよいが、脱塩工程終了前が好ましい。添加するときの反応液(通常反応釜中)のpHは、4~10の範囲内であることが好ましい。更に好ましくはpH 6~9の範囲内がよい。反応液(反応釜)中のpAgは5~11であることが好ましい。

【0068】本発明において用いる増感色素は任意である。例えばシアニン色素を好ましく用いることができる。その場合、特開平1-100533号に記載された一般式(I)~(III)で表されるS-1~S-124の化合物を好ましく使用できる。

【0069】なお、上記増感色素を添加する場合は、2種以上を併用してもよい。この場合には2種以上の増感色素を混合して同時に添加してもよいし、また異なる時期に別々に添加してもよい。また、添加量は、銀1モル当たり1mg~1000mg、好ましくは5mg~500mgがよい。更に、これらの増感色素を添加する前にヨウ化カリウムを添加しておいてその後に添加することが好ましい。

【0070】本発明に用いる増感色素は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらは適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ビリジン、あるいはこれらの混

【EM-Iの調製】

(単分散立方晶種乳剤の調製)

<溶液A>

オセインゼラチン

合溶媒に溶解し、溶液の形で添加することもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、水不溶性増感色素を水に溶解することなしに高速インペラ分散により微粒子分散液として添加してもよい。

【0071】本発明に用いる写真乳剤中には、各種の親水性コロイドを結合剤として使用することができる。この目的に用いられるコロイドとしては、例えばゼラチン、コロイド状アルブミン、ポリサッカライド、セルロース誘導体、例えばポリビニルアルコール誘導体を含むポリビニル化合物、アクリルアミドポリマー等が挙げられるが、ゼラチンがもっとも好ましく用いられる。また、迅速処理性を持たせる場合の使用量は乳剤層では1.0~2.0g/m²、乳剤保護層では0.3~1.2g/m²が好ましい。また、物性調整としてラテックスを添加してもよい。ラテックスとしては任意のものを用いられるが、好ましくは特開平2-135335号記載のものが挙げられる。

【0072】ゼラチンの架橋は、ホルムアルデヒド、グリオキザールやムコクロル酸などのアルデヒドやシアヌル酸、エポキシ、アジリジンあるいはビニルスルホン酸などを用いることができる。

【0073】本発明は着色層を設けることにより、ハレーションを防止し、本発明の効果をさらに高めることができる。着色層としては例えば特開平1-126645号、同1-161339号等に記載されているような媒染剤と染料の組み合わせや、特開平2-266344号に記載されているような固体分散染料を用いることができる。本発明の写真要素にはハレーション防止染料、セーフライト向上染料、増感色素、カブリ抑制剤、マット剤、帯電防止剤、現像調節剤などその他の化合物を用いる用途、性能に併せて適宜選択できる。本発明において、第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層は支持体上にどのような順に塗設されてもよい。例えば支持体上に順に第1のハロゲン化銀乳剤層、第2のハロゲン化銀乳剤層あるいはこの逆でもよい。また、これらの層の間に別の親水性コロイド層を設けてもよい。第1のハロゲン化銀乳剤層は好ましくは塗布銀量は0.5~6.0g/m²、さらに好ましくは1.0~5.0g/m²がよい。第2のハロゲン化銀乳剤層は好ましくは塗布銀量は0.01~2.0g/m²、さらに好ましくは0.05~1.0g/m²がよい。

【0074】本発明では処理される現像液のpHは11.0以下だが、好ましくはpH9.5~11.0、特に10.2~10.8で、より好ましい結果が得られる。

【0075】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0076】

35	36
K B r	1.25g
硝酸(0.1N)	150ml
蒸留水で	7700mlとする
<溶液B>	
K B r	6g
K I	0.16g
蒸留水で	740mlとする
<溶液C>	
K B r	680g
K I	20g
蒸留水で	2480mlとする
<溶液D>	
硝酸銀	8.4g
硝酸(0.1N)	
32ml	
蒸留水で	
	740mlとする
<溶液E>	
硝酸銀	991.6g
硝酸(0.1N)	80ml
蒸留水で	2480mlとする

60°Cで激しく攪拌した溶液Aに、溶液Bと溶液Dをダブルジェット法により10分間かけて添加した。そして、溶液Cと溶液Eをダブルジェット法により140分間かけて添加した。このとき初期添加流量は最終添加流量の1/8で、時間とともに直線的に増感せしめた。これら液を添加せしめている間は、pH=2、pAg=8に一定に調製した。添加終了後に炭酸ナトリウムでpHを6まで上げ、K B r 150gを加えた後に、直ちに脱塩、水洗を行って、平均粒径0.3μmの沃化銀2モル%を含む沃化銀の単分散立方晶種乳剤EM-Bを得た。電子顕微鏡観察によれば、双晶の発生率は個数で1%以下であった。

【0077】(正常晶コア/シェル乳剤の調製)反応釜内にゼラチン水溶液を40°Cに保ち、種乳剤EM-Bを溶解し、さらにアンモニア水と酢酸を加えpHを9.5に調製した。

【0078】アンモニア性銀イオン液にてpAgを7.3に調製後、pHとpAgを一定に保ちつつアンモニア性銀イオンとK IとK B rを含む溶液をダブルジェット法で添加し、沃化銀30モル%を含む沃化銀層を形成せしめた。

【0079】酢酸とK B rを用いてpHを9.0、pAgを9.

<溶液A>	
オセインゼラチン	60.2g
蒸留水	20.0l
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシジコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	5.6ml
K B r	26.8g
10%H ₂ SO ₄	144.0ml
<溶液B>	

0に調製した後にアンモニア性銀イオン液とK B r液を同時に添加し成長後、粒径の90%にあたるまで成長させた。このときのpHは、9.0から8.20まで徐々に下げた。

【0080】K B r液を加え、pAgを11にした後にさらにアンモニア性銀イオン液とK B r液を加えてpHを徐々に8まで下げながら成長せしめ、沃化銀2モル%の沃化銀乳剤を得た。

【0081】添加終了後、実施例1と同様に増感色素(A)及び(B)を各々200mg/モルAg添加した後、過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い、オセインゼラチン92.2gを含むゼラチン水溶液を加え2500mlとして、攪拌再分散した。

【0082】得られたハロゲン化銀粒子約3000個を電子顕微鏡により観察・測定し形状を分析したところ、平均粒子直径0.60μm、分布の広さが12%の単分散球状粒子であった。

【0083】[EM-IIの調製]

40 (種乳剤の調製)以下の方法により六角平板状種乳剤を作成した。

【0084】

37	38
硝酸銀	1487.5g
蒸留水で	3500mlにする
<溶液C>	
KB r	1050.0g
蒸留水で	3500mlにする
<溶液D>	

1.75N KB r水溶液

35°Cにおいて、特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの各々64.1mlを同時混合法により2分の時間を要して添加し、核形成を行った。

【0085】溶液B及び溶液Cの添加を停止した後、60分の時間を要して溶液Aの温度を60°Cに上昇させ、再び溶液Bと溶液Cを同時混合法により、各々68.5ml/minの流量で50分間添加した。この間の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液Dを用いて+12mVになるように制御した。

【0086】添加終了後3%KOHによってpHを6.0に合わせ*

<溶液A>	
オセインゼラチン	29.4g
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシジコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	2.5ml
種乳剤EM-A	0.588mol相当
蒸留水で	4800mlとする
<溶液B>	
硝酸銀	1404.2g
蒸留水で	2360mlにする
<溶液C>	
KB r	968.0g
KI	20.6g
蒸留水で	2360mlにする
<溶液D>	

1.75N KB r水溶液

60°Cにおいて、特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの全量を同時混合法により21.26ml/minの流量で111分の時間を要し添加成長を行った。

【0089】この間の銀電位を溶液Dを用いて+25mVになるように制御した。添加終了後、下記増感色素(A)及び(B)を各々200mg/molAg添加した後、過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈殿脱塩を行い、オセインゼラチン62.2gを含むゼラチン水溶液を加え250mlとして、攪拌再分散した。

【0090】得られたハロゲン化銀粒子約3000個を電子顕微鏡により、観察・測定し形状を分析したところ、平均粒子直径1.05μm、平均粒子厚さ0.25μm、分布の広さが18%であった。

【0091】増感色素(A) 5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(スルホプロピル)オキサカルボシアニン-ナト

10

*せ、直ちに脱塩、水洗を行い種乳剤EM-Aとした。このように作成した種乳剤EM-Aは、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子となり、六角平板の平均厚さ0.06μm、平均直径(円直径換算)は0.55μmであることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0087】以下の4種類の溶液を用いて1.53モル%Ag Iを含有する本発明の単分散双晶ヨウ化銀乳剤を作成した。

【0088】

下記銀電位制御量

【0089】この間の銀電位を溶液Dを用いて+25mVになるように制御した。添加終了後、下記増感色素(A)及び(B)を各々200mg/molAg添加した後、過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈殿脱塩を行い、オセインゼラチン62.2gを含むゼラチン水溶液を加え250mlとして、攪拌再分散した。

40

下記銀電位制御量

リウム塩 無水物
増感色素(B) 5,5'-ジ-(ブキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩 無水物

(試料の作成)上記(I)及び(II)の乳剤を50°Cに保った状態で、チオシア酸アンモニウム塩を銀1モル当たり 7.0×10^{-4} モル、及び適当な量の塩化金酸とチオ硫酸ナトリウムを添加して化学増感を行い、平均粒径0.06μmのAg I微粒子乳剤を銀1モル当たり 6.0×10^{-4} モル添加後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイレン銀1モル当たり 3.0×10^{-2} モルで安定化した。

【0092】各々の乳剤には下記の各種添加剤を加えた。乳剤液(感光性ハロゲン化銀塗布液)に用いた添加剤は次のとおりである。

【0093】添加量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示す。

50 【0094】

39	40
化合物 (G)	150mg
t-ブチル-カテコール	400mg
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	1000mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2500mg
トリメチロールプロパン	1000mg
ジエチレングリコール	5000mg
ニトロフェニル-トリフェニルホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4000mg
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	1.5mg
化合物 (H)	70mg
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	1000mg

本発明の一般式 (1) で表される化合物

* る。添加量はゼラチン1g当たりの量で示す。

表1に示す

【0095】

また乳剤層保護層液に用いた添加剤は次のとおりである*

ポリメチルメタクリレートからなるマット剤 (面積平均粒径7.0μm)	10mg
コロイド状シリカ(平均粒径 0.013μm)	70mg
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	30mg
ビス-ビニルスルホニルメチルエーテル	36mg
化合物 (I)	12mg
化合物 (J)	2mg
化合物 (S-1)	7mg
化合物 (K)	15mg
化合物 (S-2)	5mg
$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}-\text{H}$	3mg

以上の塗布液を、下引き処理済のブルーに着色した厚さ175μmのポリエチレンテレフタレート支持体の両面に下から乳剤層、乳剤保護層の順に同時に重層塗布、乾燥して表1に示すように試料1~16を作成した。

剤保護層1.0g/m²になるように調製した。また、ラテックスポリマー (L) を片面分1.0g/m²になるようにハロゲン化銀乳剤層に添加した。

【0097】

【0096】各試料の塗布銀量は片面分として1.5g/30【化16】

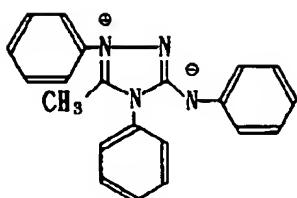
m²、ゼラチン塗布量は片面分として乳剤層1.5g/m²、乳

(22)

特開平6-324421

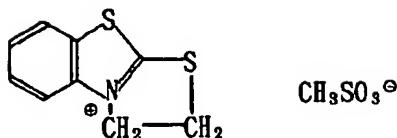
41

化合物 (G)

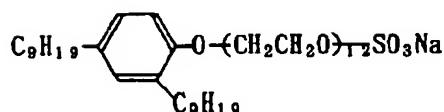


42

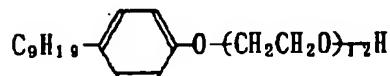
化合物 (H)



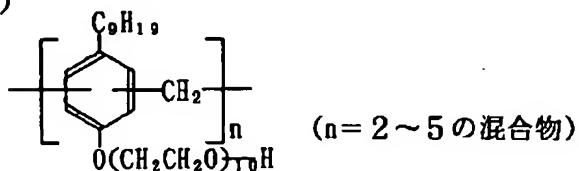
化合物 (I)



化合物 (J)



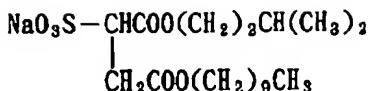
化合物 (K)



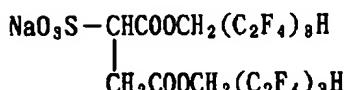
【0098】

【化17】

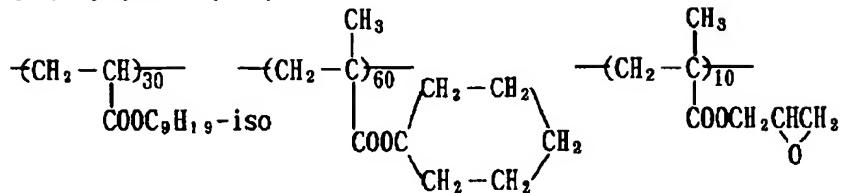
化合物(S-1)



化合物(S-2)



ラテックス(L)



【0099】この試料を用いて以下のよう評価を行った。

【0100】(感度の評価) 得られた試料をX線写真用増感紙KO-250ではさみ、ペネトロメータB型を介して、X線照射後、KX-500自動現像機(コニカ〔株〕製)を用い、XD-90(コニカ〔株〕製)現像液にて現像温度35℃、現像時間から乾燥までの全処理時間90.0秒で行った。

【0101】感度は試料1がカブリ+1.0の濃度を与えるに要した露光エネルギー量の逆数を100とした相対値で表した。

【0102】(生保存性の評価) 得られた試料をそれぞれ2つに折半し、一方は生保存性代用条件として40℃、80%RHの条件下で同様に7日間保存した。両試料を未露光のまま感度の評価に記載した方法と同様に現像処理した。得られた試料のカブリ値を表1にしめす。

【0103】(鮮鋭性MTFの評価) 試料は0.5~10.0ライン/mmの鉛製の矩形波の入ったMTFチャートを蛍光スクリーンのフロント側の裏面に密着させ、フィルム面の鉛のチャートで遮蔽されていない部分の濃度が、両面で約1.0になるようX線を照射した。

【0104】上記のようにしてX線を照射した試料について前記と同様な現像処理をした後、記録された矩形波30のパターンをサクラマイクロデンシトメーターを用い、測定した。尚、この時のアバーチャーサイズは矩形波の平行方向に300μm、直角方向に25μmであり、拡大倍率は20倍であった。得られたMTF値を代表し、空間周波数2.0ライン/mmの値で示す。

【0105】以上の評価結果を表1に示す。

【0106】

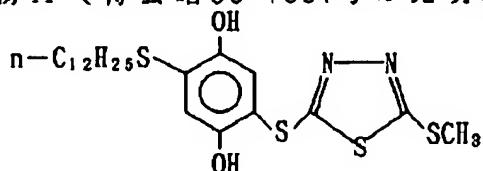
【表1】

試料 No.	乳剤No.	一般式(1)の化合物		感度	生保存性(カブリ)		鮮銳性 MTF値	備考
		No.	添加量(mmol/m ₂)		23°C 3日	55°C 3日		
1	(I)	—	—	100	0.03	0.05	0.60	比較例
2	"	比較A	0.040	80	0.03	0.08	0.74	"
3	"	比較B	0.040	85	0.03	0.04	0.80	"
4	"	(2)	0.010	95	0.03	0.04	0.95	本発明
5	"	(8)	0.010	97	0.03	0.04	1.02	"
6	"	(11)	0.010	93	0.03	0.04	0.94	"
7	"	(19)	0.010	98	0.03	0.04	0.94	"
8	"	(21)	0.010	94	0.03	0.04	1.01	"
9	(II)	—	—	150	0.03	0.05	0.57	比較例
10	"	比較A	0.040	120	0.03	0.10	0.74	"
11	"	比較B	0.040	125	0.03	0.04	0.85	"
12	"	(2)	0.010	140	0.03	0.04	1.02	本発明
13	"	(8)	0.010	143	0.03	0.04	1.05	"
14	"	(11)	0.010	138	0.03	0.04	1.00	"
15	"	(19)	0.010	145	0.03	0.04	1.05	"
16	"	(21)	0.010	140	0.03	0.04	1.01	"

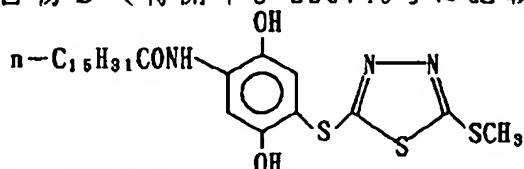
【0107】

* * 【化18】

比較化合物A(特公昭58-7987号の発明範囲にあるもの)



比較化合物B(特開平3-226745号に記載)



【0108】表1の結果から本発明の試料は、サーモカブリが少なく生保存性に優れ、MTFの値も良好であることがわかる。

【0109】実施例2

実施例1で得た試料No.1~8を実施例1と同様にして 50 で行った。結果を表2に示す。

感度、生保存性、鮮銳性の評価を行った。ただし、現像処理は、SRX-501自動現像機を用い、XD-SR現像液(いずれもコニカ〔株〕製)にて現像温度35°C、現像時間14.0秒、現像から乾燥までの全処理工程時間43.4秒

【0110】

* * 【表2】

試料 No.	感度	生保存性(カブリ)		鮮銳性 MTF値	備考
		23°C 3日	55°C 3日		
1	100	0.03	0.04	0.55	比較例
2	90	0.03	0.06	0.65	"
3	88	0.03	0.06	0.75	"
4	94	0.03	0.04	0.90	本発明
5	95	0.03	0.04	0.96	"
6	92	0.03	0.04	0.92	"
7	96	0.03	0.04	0.96	"
8	93	0.03	0.04	0.91	"

【0111】表2の結果からも実施例1と同様な結果を得た。

【0112】実施例3

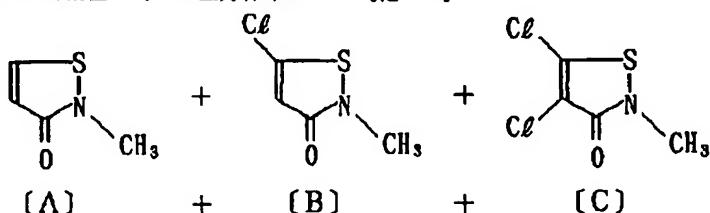
(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 同時混合法を用いて塩臭化銀乳剤(銀1モル当たり塩化銀70モル%)を調製した。この混合時に K_2IrCl_6 を銀1モル当たり 8×10^{-7} モル添加した。得られた乳剤は平均粒径0.2 μ mの立方体单※

※分散粒子(変動係数12%)からなる乳剤であった。

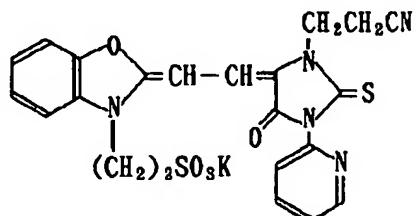
20 【0113】この乳剤に増感色素Dを添加した後、常法により水洗、脱塩した。その後下記化合物[A] [B] [C]の混合物を添加した後、チオ硫酸ナトリウムとカリウムクロロオーレートを加えて化学増感を施した。

【0114】

【化19】



増感色素(D)



【0115】(ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 同時混合法を用いて塩臭化銀乳剤(銀1モル当たり塩化銀65モル%)を調製した。この混合時に K_2IrCl_6 を銀1モル当たり 8×10^{-7} モル行つた Na_2RhCl_6 を銀1モル当たり 1×10^{-7} モル添加した。得られた乳剤は平均粒径0.2 μ mの立方体单分散粒子(変動係数10%)からなる乳剤であった。

【0116】この乳剤に増感色素Dを添加した後、常法により水洗、脱塩した。その後下記化合物[A] [B]

[C]の混合物を添加した後、無機硫黄とカリウムクロロオーレートを加えて化学増感を施した。

【0117】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 両面に厚さ0.1 μ mの下塗層(特開昭59-19941号の実施例1参照)を施した厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の下塗層上に、支持体側から順次乳剤B層、中間層、乳剤A層、保護層の順にそれぞれ下記処方の塗布液を調製し、同時重層塗布、乾燥した。

【0118】

(ハロゲン化銀乳剤B層組成)

ゼラチン	乳剤層として1.5g/m ² になる量
塩臭化銀乳剤B 銀量	3.0g/m ²
カブリ防止剤:アデニン	10mg/m ²
安定剤4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン	30mg/m ²
5-スルホン酸ナトリウム-2-メルカブトベンツイミダゾール	5mg/m ²
界面活性剤: サボニン : S-1	0.1g/m ² 2mg/m ²
ヒドラジン誘導体 表1に記載	20mg/m ²
造核促進剤 (9)	20mg/m ²
〃 (11)	10mg/m ²
メチルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸-2-アセトアセトキシエチルメチルアクリレート 共重合体	1.0g/m ²
ポリエチレングリコール (分子量4000)	0.1g/m ²

(中間層)

ゼラチン	1.0g/m ²
界面活性剤: S-3	4mg/m ²
メチルアクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸-2-アセトアセトキシエチルメチルアクリレート 共重合体	1.0g/m ²
1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール	20mg/m ²

(ハロゲン化銀乳剤A層組成)

ゼラチン	乳剤層として0.8g/m ² になる量
塩臭化銀乳剤A 銀量	0.3g/m ²
カブリ防止剤:アデニン	1mg/m ²
安定剤4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン	3mg/m ²
5-メチルベンズトリアゾール	0.5mg/m ²
界面活性剤: S-4	2mg/m ²
コロイド状シリカ(平均粒子径0.015μm)	20mg/m ²

一般式(1)の化合物 表1に記載

(乳剤保護層組成)

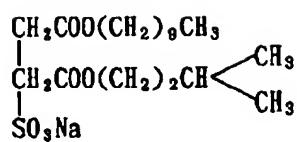
ゼラチン	乳剤層として0.8g/m ² になる量
界面活性剤: S-4	10mg/m ²
S-5	2mg/m ²
マット剤: 平均粒径3.5μmの単分散シリカ	15mg/m ²
1,3-ビスビニルスルホニル-2-プロパノール	40mg/m ²

【0119】

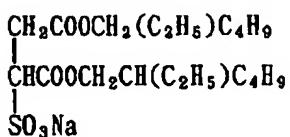
【化20】

51

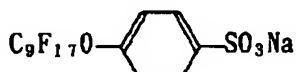
界面活性剤 : S - 3



界面活性剤 : S - 4



界面活性剤 : S - 5



* 【0120】(写真性能の評価) 得られた試料をステップウェッジ又はウェッジとコンタクトスクリーンを通して、3200°Kのタンゲステン光で5秒間露光した後、下記に示す組成の現像液、定着液を投入した迅速自動現像機GR-26SR(コニカ[株]製)にて下記条件で処理した。

【0121】得られた試料を光学濃度計コニカPDA-65で濃度測定し、濃度0.1と2.5との正接をもって階調(γ)を表示した。 γ 値が8.0未満では硬調化は不十分であり、使用不可である。また網階調は次式で表した。

$\log E(95\%)$: 95%の網点面積率を与える露光量
 $\log E(5\%)$: 5%の網点面積率を与える露光量
 したがって網階調値が大きいほど網階調がよいことを示す。

【0122】

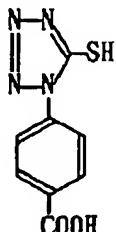
【0123】

【化21】

(d)

【0124】水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムにてpHを10.4に調整する。

【0125】



40

定着液処方

チオ硫酸アンモニウム (72.5%w/v 水溶液)	200ml
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g
硼酸	6.0g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2.0g
純水 (イオン交換水)	17ml
硫酸 (50%w/wの水溶液)	2.0g
硫酸アルミニウム (Al:O ₃ 換算含量が8.1%w/wの水溶液)	8.5g

定着液の使用時に1リットルに仕上げて用いた。この定着液
のpHは酢酸で4.8に調整した。

*【0127】

【表3】

【0126】

(現像処理条件)

(工程)	(温 度)	(時 間)	
現 像	38 ℃	12 秒	
定 着	35 ℃	10 秒	
水 洗	30 ℃	10 秒	
乾 燥	50 ℃	13 秒	
合 計		45 秒	10

結果を表3に示した。

*

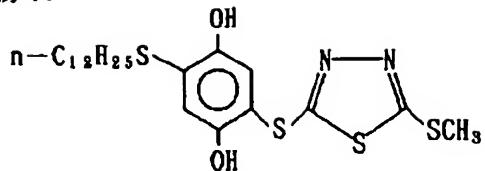
試料 No.	ヒドラジン 誘導体(H)	一般式(1)の化合物		写真性能		備考
		No.	量(mmol/m ₂)	t	網階調	
1	—	—	—	5.0	1.25	比較例
2	3	—	—	13.5	1.18	"
3	10	—	—	12.5	1.16	"
4	13	—	—	12.5	1.18	"
5	3	比較化合物A	0.040	10.0	1.22	"
6	"	比較化合物B	0.040	11.5	1.26	"
7	"	比較化合物C	0.040	11.0	1.24	"
8	"	(4)	0.010	12.2	1.33	本発明
9	"	(9)	0.010	12.4	1.35	"
10	"	(12)	0.020	12.1	1.32	"
11	"	(18)	0.020	12.2	1.32	"
12	"	(20)	0.010	12.4	1.35	"
13	10	(4)	0.010	11.8	1.29	"
14	"	(20)	0.010	12.0	1.31	"
15	13	(4)	0.010	11.6	1.31	"
16	"	(20)	0.010	11.8	1.33	"

【0128】

【化22】

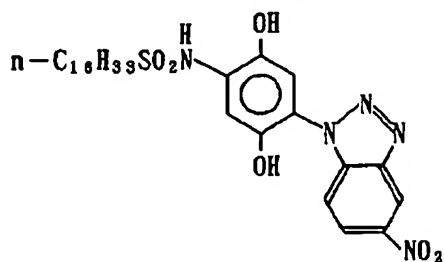
55

比較化合物A

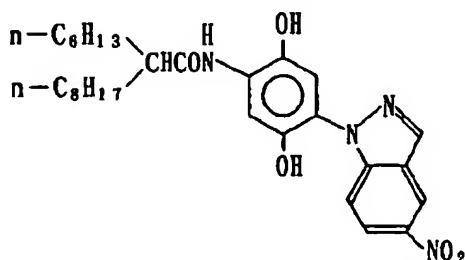


56

比較化合物B（特開平4-438号に記載）



比較化合物C（特開平4-5653号に記載）



【0129】表3の結果から、本発明の試料No. 8～16は α が高く、かつ網階調が広い画像が得られることがわかる。

【0130】

【発明の効果】本発明により、生保存性が良好で、かつ

高感度、高鮮鋭性のハロゲン化銀写真感光材料及び比較的低pH（11.0以下）現像液で安定で超硬調であり、かつ階調再現性の広い画像形成方法を提供することができた。